

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-214001

(43)公開日 平成11年(1999)8月6日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
H 01 M 4/58		H 01 M 4/58
C 01 B 31/04	1 0 1	C 01 B 31/04
H 01 M 4/02		H 01 M 4/02
10/40		10/40

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平10-11790

(22)出願日 平成10年(1998)1月23日

(71)出願人 000237721

富士電気化学株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72)発明者 鈴木 貴志

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内

(72)発明者 名倉 秀哲

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内

(74)代理人 弁理士 一色 健輔 (外2名)

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【課題】 黒鉛材料を負極に適用しても良好なサイクル特性を発揮し得るエネルギー密度の高い非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウムを含んだ遷移金属酸化物から成る正極と、黒鉛材料から成る負極と、リチウムイオンを含む非水電解液とから少なくとも成る非水電解液二次電池において、前記負極の黒鉛材料には(002)面の面間隔d(002)が3.38オングストローム以下のものを用い、且つ前記非水電解液には下式1に示されるビニルスルホン及び下式2に示されるビニルエステルから選ばれる少なくとも一種を1~10(v o 1%)含有させる。

式1: $\text{CH}_2 = \text{CHSO}_2 \text{R}_1$ (R_1 はメチル基又はエチル基)

式2: $\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2 \text{R}_2$ (R_2 はメチル基又はエチル基)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムを含んだ遷移金属酸化物から成る正極と、黒鉛材料から成る負極と、リチウムイオンを含む非水電解液とから少なくとも成る非水電解液二次電池において、

前記負極の黒鉛材料は(002)面の面間隔d(002)が3.38オングストローム以下であり、且つ前記非水電解液には下式1に示されるビニルスルホン及び下式2に示されるビニルエステルから選ばれる少なくとも一種が1~10(v0.1%)含まれていることを特徴とする非水電解液二次電池。

式1: $\text{CH}_2 = \text{CHSO}_2 \text{R}_1$ (R1はメチル基又はエチル基)

式2: $\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2 \text{R}_2$ (R2はメチル基又はエチル基)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、充放電サイクルの進行に伴う容量劣化を改善した非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウムを含んだ遷移金属酸化物から成る正極と、炭素質材料から成る負極と、リチウムイオンを含む非水電解液とから成る非水電解液二次電池は、従来二次電池として市販されてきた鉛蓄電池、ニッケル-カドミウム電池と比較してエネルギー密度が高いことで注目されている。例えば、セバレータを介して、十分な量のリチウムを含有する正極、炭素質材料、およびリチウムイオンを含む非水電解液とで二次電池を構成すると、この二次電池は放電状態で組立てが完了することになる。よって、この種の二次電池は組立て後に充電しないと放電可能状態にならない。そして、このような二次電池に対して第1サイクル目の充電を行うと、正極中のリチウムは電気化学的に負極炭素質材料の層間にドープされ、放電を行うと、そのドープされていたリチウムは脱ドープし、再び正極中にもどる。

【0003】ところで、この場合の炭素質材料の単位重量当たりの電気容量(mAh/g)は、リチウムの吸蔵・放出可能容量によって決まるため、このような負極ではリチウムの電気化学的な可逆的吸蔵量を出来る限り大きくすることが望ましい。この種の電池のように、電池内で電気化学的にリチウムと炭素の層間化合物を生成させる場合(充電操作に相当)、理論的には炭素原子6個に対してリチウム原子1個の割合で吸蔵された状態が上限、つまりリチウムと炭素質材料の層間化合物の飽和組成となる。

【0004】このような条件を満たす負極炭素質材料として、従来よりある種の有機系高分子化合物またはその複合物を、種々の方法によって炭素化或いは黒鉛化させたものが使用してきた。また天然黒鉛のように天然に

存在する炭素質物質も検討されている。中でも(002)面の面間隔d(002)が3.38オングストローム以下の黒鉛材料は真密度が高く電池に適用した場合の体積エネルギー密度を向上させることが可能であるのみならず、特に高電流密度でリチウムの吸蔵・放出を行った場合(電池の操作では、各々急速充電・重負荷放電に相当)、リチウムを吸蔵・放出できる量、すなわち電池を構成した場合における容量が大きく、この種の非水電解液二次電池のエネルギー密度を高くすることが可能である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、結晶化度が高い、言い換えれば黒鉛化度が大きい炭素材料を負極材料として適用した場合、充電過程でリチウムがドープされると同時にこの電気化学反応に関与しているリチウムの一部が非水電解液のガス発生を伴った還元分解に消費されてしまうという問題があった。すなわち、以後のサイクル全般に亘って、容量が減少したまま充放電が繰り返されることになる。

【0006】また、充放電反応は、リチウムイオンが正極側から負極側、および負極側から正極側に移動することによって行われるので、移動可能リチウム量が当該電池の充放電容量となる。しかし、前述の如く各サイクルの充電過程では移動可能な量が減少し続けることになり、これ故、充放電サイクルが進行するに従って電池容量が低下するという問題があった。すなわち、黒鉛化度が大きい炭素材料を非水電解液二次電池に適用すれば、高エネルギー密度化が可能であるという利点がある反面、非水電解液と反応し易いため電池の容量がサイクルの進行に伴って減少するという欠点もあった。

【0007】本発明は以上の問題点を解決するものであって、その目的は、黒鉛材料を負極に適用しても良好なサイクル特性を發揮し得るエネルギー密度の高い非水電解液二次電池を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために本発明は、リチウムを含んだ遷移金属酸化物から成る正極と黒鉛材料から成る負極とリチウムイオンを含む非水電解液とから少なくとも成る非水電解液二次電池において、前記負極の黒鉛材料は(002)面の面間隔d(002)が3.38オングストローム以下であり、且つ前記非水電解液に下式1に示されるビニルスルホン及び下式2に示されるビニルエステルから選ばれる少なくとも一種が1~10(v0.1%)含まれていることを特徴とする。

式1: $\text{CH}_2 = \text{CHSO}_2 \text{R}_1$ (R1はメチル基又はエチル基)

式2: $\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2 \text{R}_2$ (R2はメチル基又はエチル基)

【0009】ここで炭素質材料の(002)面の面間隔

d (002) が3.38オングストローム以下と規定されているのは、このような炭素材料が前述のように真密度が高く、電池に適用した場合の体積エネルギー密度を向上させることができるものならず、特に高電流密度でリチウムの吸蔵・放出を行った場合（電池の操作では、各々急速充電・重負荷放電に相当）、リチウムを吸蔵・放出できる量、すなわち電池を構成した場合における容量が大きいからである。このような結晶化度が高い炭素材料の例としては、ある種の有機系高分子化合物またはその複合物や熱分解炭素、メソフェーズピッチ系炭素繊維、各種コークス類を少なくとも2500°C以上、好ましくは2800°C以上の高温下、場合によっては高温・高圧下で黒鉛化された人造黒鉛、または高度に結晶が発達した天然黒鉛を挙げることができるが、炭素質材料の(002)面の面間隔d (002) が3.38オングストローム以下であればこの限りではない。

【0010】前記式1の $\text{CH}_2 = \text{CHSO}_2$ R1にて示されるビニルスルホンは、R1がメチル基の場合の名称はビニルメチルスルホンであり、R1がエチル基の場合の名称はビニルエチルスルホンである。また、前記式2の $\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2$ R2にて示されるビニルエステルは、R2がメチル基の場合の名称は酢酸ビニルであり、R2がエチル基の場合の名称はプロピオン酸ビニルである。

【0011】上記ビニルスルホン又はビニルエステルの非水電解液への添加量は1～10 (v o 1%)の場合に特にその優れた効果を確認することができる。添加量が1 (v o 1%) 以下の場合には、黒鉛粒子表面上で起こる非水電解液のガス発生を伴う分解を抑制する効果が不十分であるため、電池のサイクル特性を改良するまでは至らず、逆に添加量が10 (v o 1%) 以上の場合には、非水電解液の導電率が充放電サイクルの進行に伴って低下し、充放電中に正負極で行われる電気化学反応及び非水電解液中のリチウムイオンの円滑な移動が阻害されることによってサイクル特性が低下するので、添加量は1～10 (v o 1%) が特に好ましい。

【0012】本発明は、(002)面の面間隔d (002) が3.38オングストローム以下の黒鉛化度が極めて高い炭素材料を負極として用いた場合に問題となっていた非水電解液の分解反応を、当該非水電解液に上記ビニルスルホン、ビニルエステルを添加して抑制することにより、電池のサイクル特性を向上させたものである。従って正極材料、添加される非水電解液等については従来より報告され、或いは実用化されている非水電解液二次電池の技術を特に制限無く使用することが可能である。

【0013】この場合に正極材料としては、この種の電池に使用されるものであれば如何なるものであってもよいが、特に十分な量のリチウムを含んだ少なくとも一種以上の遷移金属から成る酸化物材料を用いることが好ま

しい。例えば LiMn_2O_4 や一般式 LiMO_2 （ただしMはCo、Niの少なくとも一種を表す。従って、例えば LiCoO_2 や LiCoNiO_2 等）で表される複合金属酸化物やリチウムを含んだ層間化合物が好適である。

【0014】非水電解液としては、有機溶媒と電解質を適宜組み合わせて調整されるが、これら有機溶媒と電解質もこの種の電池に用いられるものであればいずれも使用可能である。例示するならば、有機溶媒としてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、アープチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、等である。電解質としては LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCl 等である。

【0015】前述のように本発明が適用される電池は、十分な量のリチウムを含有する正極、炭素質材料、およびリチウムイオンを含む非水電解液で構成され、この種の電池は放電状態で組立てが完了することになる。従って組立て後に充電しないと放電可能状態にならない。この電池に対して第1サイクル目の充電を行うと、正極中のリチウムは電気化学的に負極炭素質材料の層間にドープされる。そして放電を行うと、ドープされていたリチウムは脱ドープし、再び正極中にもどる。式1及び式2で示されるビニルスルホン及びビニルエステルが非水電解液中に添加されている場合、この第1サイクルの充電過程においては、負極炭素材料の表面でリチウムイオン導電性の安定な皮膜を形成すると考えられる。この皮膜が介在することによって黒鉛材料のエッチと電解液との直接的な接触が無くなり、それ以降に続く充放電サイクルの充電過程においても、電解液の分解を抑制することが可能になったため、電池のサイクル特性が向上したと考えられる。

【0016】

【発明の実施の形態】以下に本発明にかかる非水電解液二次電池の好適な実施形態の例について比較例と共に添付図面を用いて詳細に説明する。

【0017】[電池の作製及び充放電試験] 図1は本発明の実施例及び比較例にかかる単3型巻回式リチウム二次電池の構造を示すものであり、当該構造自体は従来から採用されている極一般的なものである。すなわち、同図において1は正極板であり、正極活性物質の LiCoO_2 と導電材のカーボン粉末と結合剤のPTFEの水性ディスパージョンとを重量比で100:10:10の割合で混合した合剤をさらに水でペースト状に混練して厚さ30μmのアルミニウム箔の集電体の両面に塗着した後、乾燥、圧延し、所定の大きさに切断して帯状正極シートを作製した。この正極シートはその長手方向に対し

て垂直にその合剤の一部を搔き取って集電体を露出させ、そこにチタン製正極リード板をスポット溶接して取りつけた。活物質の LiCoO_2 は酸化コバルト (CoO) と炭酸リチウム (Li_2CO_3) をモル比で 2:1 に混合し、空気中で 900°C, 9 時間加熱したもの用いた。また上記の材料の混合比率のうち PTFE の水性ディスパージョンの割合はそのうちの固形分の割合である。

【0018】2は炭素材料からなる負極板で、黒鉛粉末と結着剤のPTFEの水性ディスパージョンとを重量比で 100:5 の割合で混練した合剤をニッケル製エキスピンドメタルの集電体に圧入し、乾燥後に所定の大きさに切断して帯状のシートに作製し、この負極シートにはその長手方向に対して垂直に合剤の一部を搔き取って集電体の露出部を形成して、そこにニッケル製負極リード板をスポット溶接して取りつけてた。なお、PTFE の比率は上記と同様固形分の割合である。

【0019】これら正極板1と負極板2とをポリプロピレン製の多孔質フィルムセパレータ3を介して巻き状に巻回してケース4内に挿入し、その挿入後にチタン製リード5をステンレス製封口板6にスポット溶接した。7はアルミニウム製の正極キャップ兼正極端子で、予め封口板6にスポット溶接してある。また、負極リード板11は負極端子を兼ねたケース4の円形底面の中心位置にスポット溶接した。

【0020】8はポリプロピレン製の絶縁板であり、9は同じくポリプロピレン製の絶縁ガスケットである。10は電池に異常が起きて、電池内圧が上昇した場合に内部のガスが外部へ放出されるように取り付けてある安全弁である。12はポリプロピレン製絶縁底板で、巻回時に生じる空間Aと同面積になるように穴が開いている。

以上の操作の後、電解液 (2.3ml) を注入し封口する。用いた電解液は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとが体積比で 1:1 に混合されている混合溶媒に LiPF_6 が 1 (mol/1) になるように溶解されているものを用いた。完成電池のサイズは単3形 (14.5mm × 50mm) である。

【0021】このように試作した電池に対して上限電圧 4.2V、下限電圧 2.5V として 600mA の定電流 / 定電圧充電を 3 時間行い、放電は 200mA の定電流で行った。そして、以上のような充放電サイクルを 100 サイクルまで繰り返した。

【0022】[黒鉛の製作とその物性及び電池特性] 前

記負極に用いる黒鉛粉末としては以下のようにして製作した。すなわち、市販の石炭系ピッチコーカスを、ポルミルで粉碎し、メッシュにて 22 μm 以下に分級した。その後、粉碎物を電気炉に入れて窒素気流中で 70 °C/分の昇温速度で所定温度まで昇温し、5 時間保持した後に室温まで放冷した。ここで、上記所定温度は 2300°C, 2500°C, 2700°C, 2900°C, 3000°C の 5 種にそれぞれ設定して、サンプル A ~ E の 5 種類の黒鉛を作成して各々の粉末を得た。

【0023】また、このようにして得られたサンプル A ~ E の各黒鉛粉末における (002) 面の面間隔 d (002) を、X線広角回折の測定チャートから、日本学術振興会 117 委員会が規定した方法に準拠して算出した。用いたスリットは分光スリットが 1/6°、散乱スリットが 1/6°、受光スリットが 0.15mm で、計数管の走査速度は 0.25°/分、X線の出力は 30kV, 15mA で、X線回折装置はガイガーフレックス型である (日本学術振興会第 117 委員会、炭素、25, (No. 36), 1963 参照)。

【0024】なお、黒鉛材料がブロック状である場合には、黒鉛ブロックをスタンプミルで粗粉碎した後、ジェットミルで微粉碎し、200 メッシュ (タイラー標準篩) 以下の黒鉛粉末を得た。黒鉛材料が粉末状である場合には、200 メッシュ (タイラー標準篩) を通過した粉体のみを使用した。この黒鉛粉末 80 重量部に、300 メッシュの超高純度 (99.999%) シリコン粉末 20 重量部を混合して測定試料とし、ディフラクトメタ法によって X 線広角回折測定を行い、2θ が 25~27° 付近のピークからその面間隔 d (002) を算出した。上記熟処理過程における最高到達温度と d (002) の測定結果を下表 1 に示す。

【0025】また、各々の黒鉛サンプル A ~ E を用いて、前述した要領に従って比較例の電池 (すなわち、これらの比較例の電池には非水電解液中にビニルスルホン及びビニルエステルを添加していない。) を作製し、所定の充放電サイクル試験を行った。この試験結果として、第 1 サイクル及び第 100 サイクル後に得られた容量及びそれらの値から算出される第 100 サイクル後の容量維持率を表 1 中に同時に示した。なお容量維持率とは、第 100 サイクル目に得られた容量の第 1 サイクル目のそれに対する割合である。

【0026】

【表 1】

作製した 黒鉛サンプル	熟処理 温度 (°C)	d (002) (Å)	第1サイクルの 容量(mAh)	第100サイクルの 容量(mAh)	100サイクル後の 容量維持率(%)
サンプル-A	2300	3.40	3.95	3.58	91
サンプル-B	2600	8.39	4.20	3.47	83
サンプル-C	2700	3.38	4.71	3.58	76
サンプル-D	2900	3.37	4.83	3.62	75
サンプル-E	3000	3.36	4.98	3.74	75

【0027】表1から明らかなように、(002)面の面間隔d(002)が3.38オングストローム以下である黒鉛材料を用いた電池(サンプルC~Eのもので、黒鉛材料としては本発明範囲内にある)の容量は、サイクル初期には大きいもののサイクル劣化が大きいことが分かった。また熱処理温度が高くなるに従ってd(002)の値が大きくなり、サイクル初期の電池容量も大きくなることが分かった。

【0028】[ビニルスルホン及びビニルエステルの非水電解液への添加とその効果] 次に、非水電解液への添加剤として、式1: $\text{CH}_2 = \text{CHSO}_2 \text{R}_1$ (R_1 はメチル基又はエチル基)で示されるビニルスルホンの R_1 がメチル基であるビニルメチルスルホンを含有させた場合、 R_1 がエチル基であるビニルエチレンスルホンを含

有させた場合、並びに式2: $\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2 \text{R}_2$ (R_2 はメチル基又はエチル基)で示されるビニルエステルの R_2 がメチル基の酢酸ビニルを含有させた場合、 R_2 がエチル基のプロピオン酸ビニルを添加させた場合について、これらの添加量を種々の割合に変えて非水電解液に添加し、黒鉛サンプルEを用いて電池を作製した。そして、これらの電池についても同様な方法で充放電サイクル試験を行い、容量維持率を算出した。その結果を表2~5に示す。なお、これらの表中において※印を付してあるものが、上記添加量が1~10(vol%)の範囲内にあって本発明実施例に該当する。

【0029】

【表2】

表2 ビニルスルホンを添加した電池の充放電サイクル試験の結果

添加量(vol%)	第1サイクルの容量(mAh)	第100サイクルの容量(mAh)	100サイクル後の容量維持率(%)
0.1	490	372	76
0.9	487	424	87
※ 1	485	451	93
※ 5	480	470	98
※ 10	470	428	91
11	468	402	86
15	459	358	78

【0030】

【表3】

表3 ビニルエチレンを添加した電池の充放電サイクル試験の結果

添加量(vol%)	第1サイクルの容量(mAh)	第100サイクルの容量(mAh)	100サイクル後の容量維持率(%)
0.1	480	365	76
0.9	477	415	87
※ 1	476	442	93
※ 5	470	461	98
※ 10	461	419	91
11	459	394	86
15	450	351	78

【0031】

【表4】

表4 酢酸ビニルを添加した電池の充放電サイクル試験の結果

添加量(vol%)	第1サイクルの容量(mAh)	第100サイクルの容量(mAh)	100サイクル後の容量維持率(%)
0.1	483	367	76
0.9	480	417	87
※ 1	478	444	93
※ 5	473	463	98
※ 10	463	421	91
11	461	396	86
15	452	359	78

【0032】

【表5】

表5 プロピオン酸ビニルを添加した電池の充放電試験の結果

添加量(vol%)	第1付替目の容量(mAh)	第100付替目の容量(mAh)	100付替後の容量維持率(%)
0.1	481	361	75
0.9	472	411	87
1	470	438	93
5	468	456	98
10	456	415	91
11	454	390	86
16	445	347	78

【0033】表2～表5から分かるようにビニルメチルスルホン、ビニルエチルスルホン、並びに酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルエステルの非水電解液への添加量を1～10(v o 1%)とした場合、100サイクル後の容量は90%以上であり、高い値を示している。なお黒鉛C、Dに關しても同様の実験を行った結果、初期容量450mAh以上で容量維持率90%以上の高い値を示した。

【0034】以上の実験から(002)面の面間隔d(002)が3.38オングストローム以下である黒鉛化度が極めて高い炭素材料を負極として用いた場合でも、前記非水電解液に下式1に示されるビニルスルホン及び下式2に示されるビニルエステルから選ばれる少なくとも一種が1～10(v o 1%)添加された非水電解液二次電池は初期容量が大きく、且つ良好なサイクル特性を発揮し得ることが判った。

式1: $\text{CH}_2 = \text{CHSO}_2 \text{R}_1$ (R1はメチル基又はエチル基)

式2: $\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2 \text{R}_2$ (R2はメチル基又はエチル基)

【0035】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、リチウムを含んだ遷移金属酸化物から成る正極と、黒鉛材料から成る負極と、リチウムイオンを含む非水電解液とから少なうとも成る非水電解液二次電池において、負極に(00

2)面の面間隔d(002)が3.38オングストローム以下である黒鉛化度が極めて高い炭素材料を用い、非水電解液に、化学式が $\text{CH}_2 = \text{CHSO}_2 \text{R}_1$ (R1はメチル基又はエチル基)にて示されるビニルスルホン及び $\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2 \text{R}_2$ (R2はメチル基又はエチル基)にて示されるビニルエステルのうちから選ばれる少なくとも一種を1～10(v o 1%)添加してなる本発明の非水電解液二次電池によれば、初期容量が大きく、且つ良好なサイクル特性を発揮することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例及び比較例にかかる単3型巻回式リチウム二次電池の一般的構造を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極板
- 2 負極炭素材料板
- 3 多孔質フィルムセパレーター
- 4 ケース
- 5 チタン製リード
- 6 ステンレス製封口板
- 7 正極キャップ兼正極端子
- 8 絶縁板
- 9 絶縁ガスケット
- 10 安全弁
- 11 負極リード板
- 12 絶縁底板

【図1】

